

THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, THERMOSETTING RESIN FILM AND METAL FOIL LAMINATE USING THE SAME

Patent Number: JP2003128921

Publication date: 2003-05-08

Inventor(s): TANAKA SHIGERU; ITO TAKU

Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: JP2003128921

Application Number: JP20010319810 20011017

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L83/05; B32B15/08; C08J5/18; C08K5/03; C08K5/1515; C08K5/3477; C08L63/00; H05K1/03

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting resin composition that can be used as an insulating layer for rigid circuit boards, flexible printed circuit boards and interposer substrates for mounting semiconductors because of its excellent dielectric property and high adhesion to metal.

SOLUTION: The thermosetting resin composition contains, as essential components, (A) an organic compound that has an organic skeleton bearing at least 2 carbon-carbon double bonds reactive with SiH group in one molecule, (B) a silicon compound bearing both of at least 2 SiH groups, (c) a hydrosilation catalyst, (D) at least one of compound bearing at least one of epoxy group and at least one of carbon-carbon double bond reactive with a SiH group in one molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128921

(P2003-128921A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	4 F 0 7 1
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	S 4 F 1 0 0
			U 4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C F C	C 0 8 J 5/18	C F C
	C F H		C F H
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-319810 (P2001-319810)

(22) 出願日 平成13年10月17日 (2001. 10. 17)

(71) 出願人 000000941

鎢淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 田中滋

大阪府摂津市島飼西5-5-35

(72) 発明者 伊藤卓

滋賀県大津市仰木の里4-7-15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物及び熱硬化性樹脂フィルム、それを用いてなる金属箔積層体

(57) 【要約】

【課題】誘電特性、金属との接着性に優れる、半導体実装用のリジッド配線板、フレキシブルプリント配線板及びインタポザー基板の絶縁層として使用できる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A) Si H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSi H基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) エポキシ基を少なくとも1個とSi H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を少なくとも1個を共に1分子中に含有する化合物を少なくとも1種を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物とする。

【特許請求の範囲】

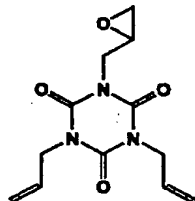
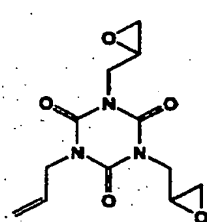
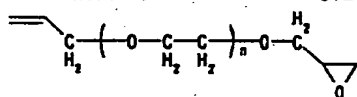
【請求項1】(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) エポキシ基を少なくとも1個とSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を少なくとも*

*も1個を含有する化合物を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物。

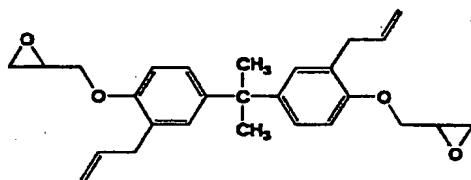
【請求項2】前記(D)成分が、前記(A)～(C)成分100重量部に対して、2～15重量部含有している、請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】前記(D)成分が

【化1】



一般式(I)



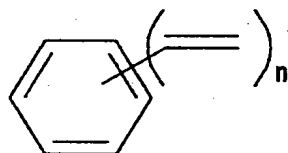
(nは、0～10の整数を示す。)で表される有機化合物群から選択される少なくとも一種である請求項1または請求項2のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

※(式中、nは、1～6の整数を示す。)、あるいは下記一般式(III)

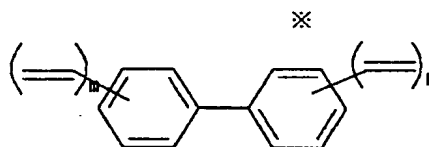
30 【化3】

【請求項4】前記(A)が下記一般式(II)

【化2】



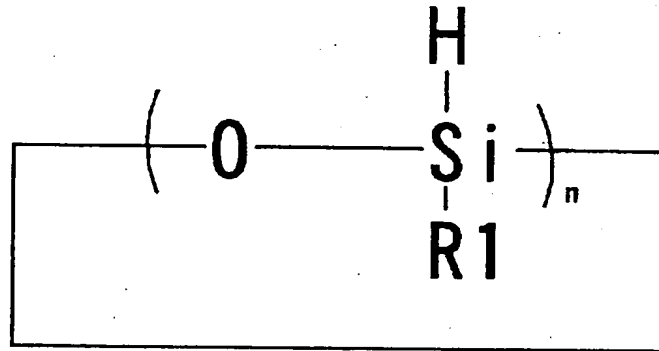
一般式(II)



一般式(III)

(式中、m、nは1～5の整数を示す。)で表される化合物から選択される少なくとも一種である、請求項1～請求項3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物

【請求項5】前記(B)成分が下記一般式(IV)【化4】



(式中、R₁は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する環状ポリオルガノシロキサンである、請求項1～請求項4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】請求項1～請求項5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を半硬化してなる熱硬化性樹脂フィルム。

【請求項7】請求項1～請求項5のいずれかに記載の樹脂組成物を半硬化あるいは硬化させた有機絶縁層の両面あるいは片面に金属箔層を積層してなる金属箔積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は回路基板の絶縁層に好適に用いることのできる熱硬化性樹脂組成物に関するものであり、更に詳しくは、誘電特性や金属箔との接着性に優れる、リジッド配線板、フレキシブルプリント配線板やインターポーザー基板の絶縁層として使用することのできる、熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、IT技術の急速な進歩に伴って、用いられる携帯端末機器、コンピュータやディスプレイ等の電子機器に対して、高性能化、高機能化、小型化が急速に進んでいる。これに伴い、電子機器に用いられる半導体素子等の電子部品やそれらを実装する基板に対してもより高密度かつ高性能なものが求められるようになってきた。電子デバイスの高周波化に伴い、回路基板、特に回路を形成する金属と隣接する絶縁層の低誘電正接化が強く求められるようになってきた。従来、このような絶縁層には、回路を形成する金属との接着性に優れるエポキシ系樹脂や樹脂フィルムが広く用いられていたが、誘電正接が0.01以上と大きく高周波化への対応が困難となってきた。誘電正接が小さい絶縁用の樹脂フィルムとして、熱硬化性のシアナートエステル樹脂(特開平11-12463号公報、特開平11-21452号公報)や、シアナートエステル樹脂フィルム(特開平11-124450号公報、特開平11-124451号公報)が提案されている。シアナートエステル樹脂は、高温で長時間加熱して硬化させる必要があるた

め、従来のエポキシ樹脂系と同様の条件である、180℃未満で加工でき、しかも誘電正接が0.01未満である樹脂として、提案されてきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの欠点を改良するために、ケイ素系高分子を用いた熱硬化性組成物が提案されている(特開平10-140127号公報)。しかし、この熱硬化性組成物は金属箔との接着性が十分ではない問題を有しており、いまだ市場要求を十分満足できる材料が見当たらない。従って、本発明の目的は、半導体実装用あるいは回路基板用などの絶縁層として好適な、接着性の他、低温加工性、誘電特性などの諸特性が優れた熱硬化性組成物および熱硬化性樹脂フィルム、それを用いてなる金属箔積層体を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、と1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物とヒドロシリル化反応の触媒を含有してなる樹脂組成物に、エポキシ基を少なくとも1個とSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を少なくとも1個を共に1分子中に含有する化合物を少なくとも1種を含有させることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0005】すなわち、本発明は、(A)SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B)1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒、(D)エポキシ基を少なくとも1個とSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を少なくとも1個を共に1分子中に含有する化合物を少なくとも1種を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物(請求項1)であり、前記(D)が、前記(A)～(C)成分、100重量部に対して2～15重量部(請求項2)であり、前記(D)が

【0006】

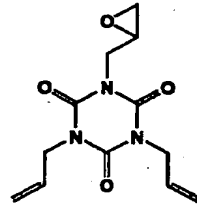
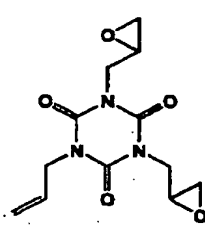
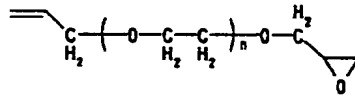
【化5】

(4)

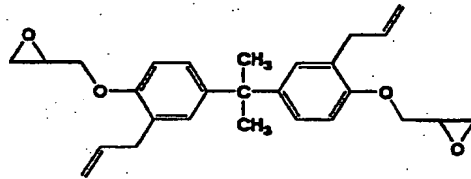
特開2003-128921

5

6

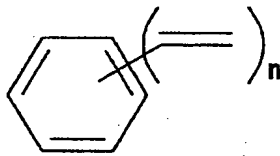


一般式 (I)



(nは、0～10の整数を示す。)で表される有機化合物群から選択される少なくとも一種(請求項3)であり、(A)が下記一般式(II)

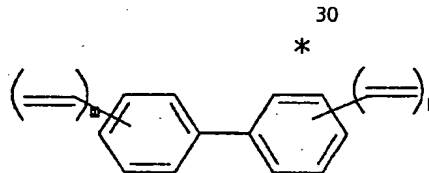
【0007】
【化6】



一般式 (II)

* (式中、nは、1～6の整数を示す。)、あるいは下記一般式(III)

【0008】
【化7】

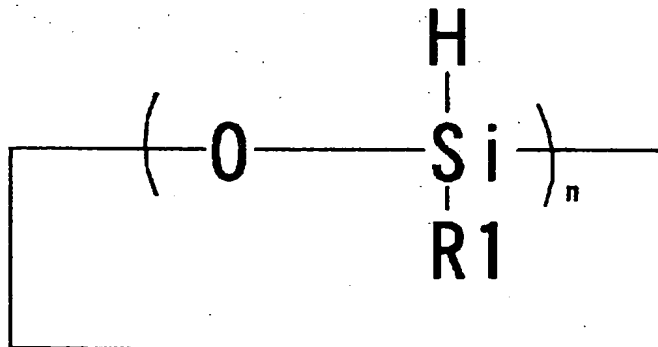


一般式 (III)

(式中、m、nは1～5の整数を示す。)で表される化合物から選択される少なくとも一種である熱硬化性樹脂組成物(請求項4)であり、前記(B)成分が下記一般式

※式(IV)

【0009】
【化8】



(式中、R₁は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～5010の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも

2個のSiH基を含有する環状ポリオルガノシロキサンである熱硬化性樹脂組成物（請求項5）ある。また、上記の熱硬化性樹脂組成物を半硬化してなる熱硬化性樹脂フィルム（請求項6）であり、前記の樹脂組成物を半硬化あるいは硬化させた有機絶縁層の両面あるいは片面に金属箔層を積層してなる金属箔積層体（請求項7）である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における（A）成分について説明する。（A）成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物である。（A）成分において、その構造を骨格部分とその骨格に共有結合によって（場合によっては2価以上の置換基を介して）結合しているSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基（アルケニル基）とに分けて表した場合、アルケニル基は分子内のどこに存在してもよい。

【0011】有機化合物である（A）成分の骨格としては、ガス透過性やはじきの問題のためポリシロキサン-有機ブロックポリマーやポリシロキサン-有機グラフトポリマーのようなシロキサン単位（Si-O-Si）を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であれば特に限定はなく、有機重合体骨格または有機単量体骨格を用いればよい。例えば、有機重合体骨格としてはポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）の骨格を用いることができる。また単量体骨格としては例えば

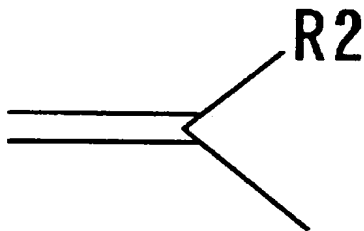
フェノール系、ビスフェノール系、炭化水素系およびこれらの混合物が挙げられる。

【0012】（A）成分のアルケニル基としてはSiH

基と反応性を有するものであれば特に制限されないが、下記一般式（v）

【0013】

【化9】

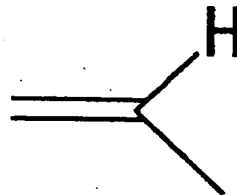


（式中、R₂は水素原子あるいはメチル基を表す。）で示されるアルケニル基が反応性の点から好適である。ま

た、原料の入手の容易さからは、

【0014】

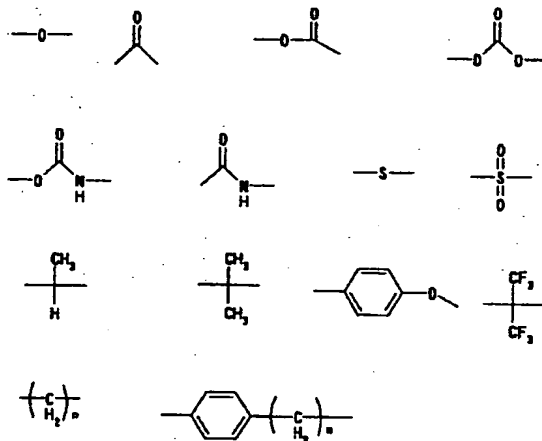
【化10】



が特に好ましい。アルケニル基は2価以上の置換基を介して（A）成分の骨格部分に共有結合していても良く、2価以上の置換基としては構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む炭素数0~10の置換基であれば特に制限はないが、例えば、

【0015】

【化11】

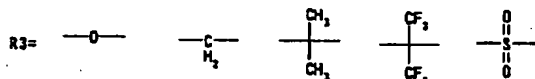
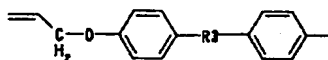
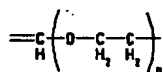


（nは、0~10の整数、mは、0または1の整数を示す。）が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

【0016】以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-（アリルオキシ）プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-（アリルオキシ）フェニル基、3-（アリルオキシ）フェニル基、4-（アリルオキシ）フェニル基、2-（アリルオキシ）エチル基、2, 2-ビス（アリルオキシメチル）ブチル基、3-アリルオキシ-2, 2-ビス（アリルオキシメチル）プロピル基、

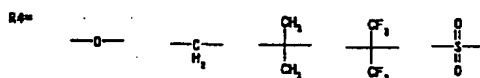
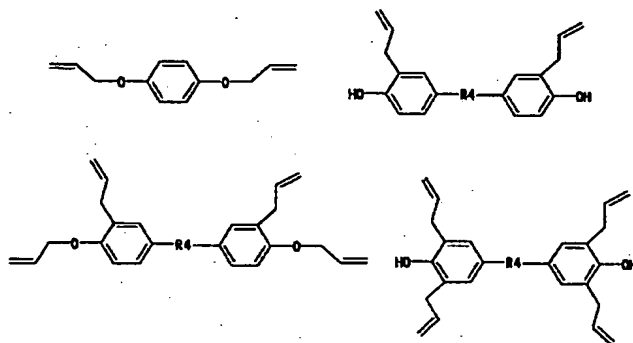
【0017】

【化12】



が挙げられる。上記した(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点から、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものであればよいが、さらに、1gあたり0.005mol以上含有するものが好ましく、0.008mol以上含有するものが特に好ましい。具体的な例としては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、デカジエン、ジアリルフタレート、トリメチル

* ロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジビニルベンゼン類(純度50~100%のもの、好ましくは純度80~100%のもの)、1,3-ジイソプロベニルベンゼン、1,4-ジイソプロベニルベンゼン、およびそれらのオリゴマー、1,2-ポリブタジエン(1,2比率10~100%のもの、好ましくは1,2比率50~100%のもの)、
【0018】
【化13】

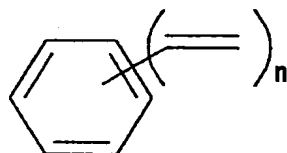


などが挙げられる。(A)成分としては、誘電率および誘電正接をより低下し得るという観点で、下記一般式

(II)

【0019】

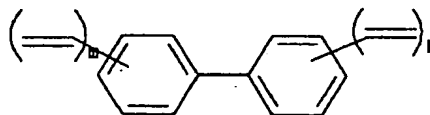
【化14】



一般式(II)

40

※



一般式(III)

(式中、m、nは1~5の整数を示す。)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが特に好ましい。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素

炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、耐熱性をより向上し得るという観点から、2を越えることが好ましく、3個以上であるこ

50

とがより好ましく、4個以上であることが特に好ましい。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合、

(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。(A)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るために100℃以下の温度において流動性があるものが好ましく、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はないが、100~100,000の任意のものが好適に使用できる。分子量が100,000以上では一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、アルケニル基とSiH基との反応による架橋の効果が発現し難い。

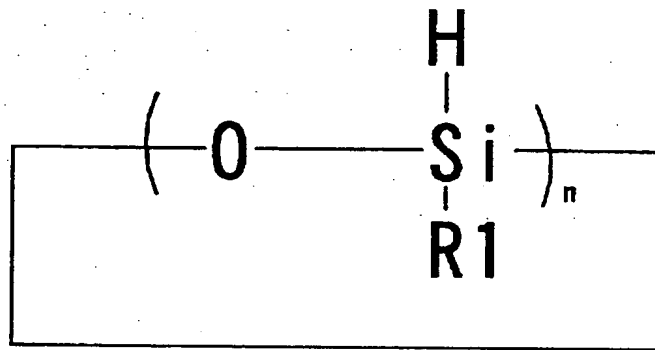
【0021】次に、(B)成分であるSiH基を有する*

*化合物について説明する。本発明に使用できるSiH基を有する化合物については特に制限がなく、例えば国際公開WO96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するものなどが使用できる。

【0022】これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状、及び/又は、環状ポリオルガノシロキサンが好ましく、(A)成分との相溶性が良いという観点から、さらに、下記一般式(IV)

【0023】

【化16】



(式中、R₁は炭素数1~6の有機基を表し、nは3~10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。なお、一般式(IV)で表される化合物中の置換基R₁は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。また、前記(A)成分と良好な相溶性を有するという観点からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有し、かつ炭素-炭素二重結合を有する有機化合物から選ばれた1種以上の化合物(以降(E)と称する)より導入される骨格をその分子中に有する、鎖状、及び/又は、環状ポリオルガノシロキサンも好ましい。

【0024】(E)成分である炭素-炭素二重結合を有する有機化合物については前記(A)成分と同じ説明のものが使用できるが、(B)成分の(A)成分に対する相溶性が高くし得るという観点から、(E)成分の好ましい具体例としては、ノボラックフェノールのアリルエーテルおよびビスフェノールAジアリルエーテル、2,2'-ジアリルビスフェノールA、ジアリルフタレート、フタル酸のビス(2-アリルオキシエチル)エステル、スチレン、α-メチルスチレン、アリル末端ポリプロピレンオキシド及びポリエチレンオキシドなどが挙げられる。(E)成分の有機化合物は、単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0025】上記したような各種(B)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能であ

る。

【0026】上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、接着剤としての性能を失わない限りは特に限定されないが、一般に前記(A)成分中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)と、前記(B)成分中のSiH基の数(Y)との比が、 $2 \geq Y/X \geq 0.5$ であることが好ましく、 $Y/X > 2$ 、あるいは $0.5 > Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず、耐熱性が低くなり得る。さらに、被着体との接着性が良好になり得るという観点から、 $Y/X \geq 1.2$ であることが好ましい。

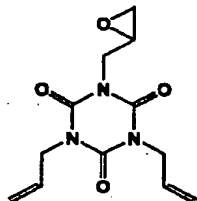
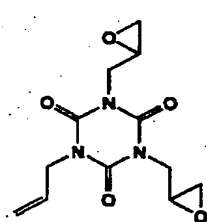
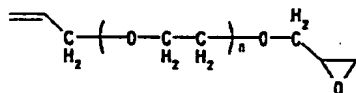
【0027】次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンなどとの錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、Pt(CH₂=CH₂)₂(PPh₃)₂、Pt(CH₂=CH₂)₂Cl₂)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)_n、Pt[(MeViSiO)₂]_n)、白金-ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄)、白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]₄、Pt[P(OBu)₃]₄) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェ

* モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モルの範囲である。また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィンなどのリン系化合物、ジメチルマレエートなどの1, 2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチンなどのアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄などの硫黄系化合物、トリエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触

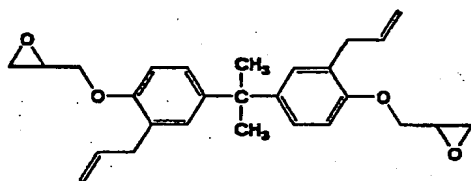
10 媒 1 モルに対して、 $10^{-2} \sim 10^2$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \sim 10$ モルの範囲である。次に本発明の (D) 成分について説明する。(D) 成分は、エポキシ基を少なくとも 1 個と Si H 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を少なくとも 1 個を共に 1 分子中に含有している化合物であれば特に限定されないが、(A) ~ (C) 成分との相溶性を高くし得る点、耐熱性を損なわない点、入手しやすい点等から、(D) 成分として、

【 0 0 3 0 】

20 【化 1 7】



一般式 (I)



または、上記(A)～(C)成分の1成分に添加した後、残りの成分を混合する方法等が挙げられる。また、添加方法は、(D)成分をそのまま添加してもよく、

(A)～(D)の各成分に溶解性あるいは相溶性を有する溶媒を用いた溶液として添加しても良い。さらに本発明の熱硬化性樹脂組成物の保存安定性を改良する目的、あるいは熱硬化性樹脂組成物及び熱硬化性樹脂フィルム製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤

としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化化合物などが挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロバギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類などが例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスフィン類、トリオルガノフォスファイト類などが例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイドなどが例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1~3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジンなどが例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズなどが例示される。有機過酸化化合物としては、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルなどが例示される。

【0031】これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブテンが好ましい。

【0032】貯蔵安定性改良剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒1molに対し、 10^{-3} ~ 10^3 モルの範囲が好ましく、より好ましくは1~50モルの範囲である。

【0033】本発明の前記成分とは他に、熱硬化性樹脂組成物に主に半田付けなどの熱衝撃の緩和や熱的特性を改善する目的で無機フィラーを好ましく使用できる。無機フィラーとしては電気絶縁性に優れ、微粒子状なものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウムなどを挙げることができる。また更に、本発明の熱硬化性樹脂組成物の特性を改善する目的で、種々の樹脂を添加することも可能である。樹脂としては、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びポリエステル樹脂などが例示されるがこれに限定されるものではない。

【0034】本発明の熱硬化性樹脂組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化化合物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)~

(D)成分を配合し得られる液状の樹脂を、そのまま金

属箔あるいは高分子樹脂フィルム上に、ロール、リバースロール、カンマコーターなどを用いて塗布した後、熱風オーブン中で加熱し、得られた基材付き樹脂フィルムから、基材を化学的にあるいは引き剥がして除去し、熱硬化性樹脂フィルムとすることができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物を、樹脂フィルムとする場合、熱硬化性樹脂組成物を有機溶剤で希釈した溶液を塗布ワニスとすることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量は、用いる反応性(A)成分1gに対し、0~10mLの範囲で用いるのが好ましく、0.5~5mLの範囲で用いるのがさらに好ましく、1~3mLの範囲で用いるのが特に好ましい。使用量が少ないと、低粘度化などの溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、接着剤に溶剤が残留して熱クラックなどの問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

【0035】熱硬化性樹脂組成物は比較的低粘度となり得るため、配合物をそのまま用いて樹脂フィルムを製造する場合において、樹脂フィルム厚のコントロールが困難となりうる。そのような場合、例えば増粘剤の添加などによって成形性を改良することもできるが、さらに実用的な方法として、(A)~(D)成分を混合した後加熱し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部を反応させて適当な粘度に調整したのちに基材に塗布あるいは流延する製造法が特に好ましい。本方法によれば、反応条件をコントロールすることにより組成物を任意の粘度にコントロールすることができ、また、添加剤などの添加が必要でなくなるため、工業的に有利である。

【0036】その場合の加熱する方法としては、(A)成分~(D)成分の配合物またはその一部あるいは混合物中の反応性基の一部をあらかじめ反応させ、必要に応じて残りの成分を混合して基材に塗布することもできる。反応条件は種々選定できるが、例えば、組成物の一部を混合することや、配合物の全ての混合物を40~150℃で数秒~1時間程度あらかじめ加熱する方法が挙げられるが、配合物の全てを60℃~100℃の温度で5分~30分加熱することが特に好ましい。塗布する基材は、金属箔としては、銅箔やアルミ箔が挙げられるが、基材付き樹脂フィルムから、化学的に除去あるいは、引き剥がすことなどにより除去できる金属であれば

何ら限定されない。高分子樹脂フィルムとしては、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアリルスルホン、熱硬化性ポリイミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルファイド、ポリアリルエーテルケトン、ポリアミドイミド樹脂フィルムなどが挙げられるが、基材付き樹脂フィルムから、化学的に除去あるいは、引き剥がすことなどにより除去できるフィルムであれば何ら限定されない。

【0037】基材に塗布後、加熱する条件としては、40℃～180℃の範囲で加熱することが好ましく、特に半硬化状態のフィルムを得る場合は、40～100℃の範囲で加熱することが好ましい。

【0038】本発明の熱硬化性樹脂組成物を金属積層体とする場合は、樹脂フィルムとする場合と同様に金属箔上に熱硬化性樹脂組成物を流延あるいは塗布し、加熱により硬化させて得る方法や、樹脂フィルムを金属箔と加熱圧着する方法等により得ることが可能である。

【0039】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。 *20

クリーナーコンディショナー液：

クリナーセキュリティグランド902（アテックジャパン社製）	12ml
クリナーアディティブ 902（アテックジャパン社製）	0.9ml
蒸留水	300ml

プレディップ液：

プレディップネオガントB（アテックジャパン社製）	6ml
硫酸（98%、和光純薬社製）	0.6ml
純水	290ml

触媒付与液：

アクチベーターネオガント837コンク（アテックジャパン社製）	17.5ml
ホウ酸（和光純薬社製）	5g
水酸化ナトリウム（和光純薬社製）	2g
蒸留水	350ml

配合後、60℃で2時間加熱処理した。

還元液：

リデューサーネオガント（アテックジャパン社製）	0.3g
水酸化ナトリウム（和光純薬社製）	1.5g
蒸留水	300ml

無電解銅めっき液：

メイキャップノビガントHC（アテックジャパン社製）	12ml
添加剤ノビガントHC（アテックジャパン社製）	12ml
水酸化ナトリウム（和光純薬社製）	2.4g
リデューサーCu（アテックジャパン社製）	4.2ml
蒸留水	265ml

（電気銅めっき）無電解銅めっきした樹脂フィルムに電極（陰極）を取り付けて、硫酸銅めっき液に浸漬した。銅電極（陽極）を硫酸銅めっき液に浸漬し、フィルム1※

硫酸銅めっき液：

硫酸銅（和光純薬社製）

*（誘電率の測定方法）フィルム状の試料を用い王子計測機器製分子配向計（MOA-2012A）にて12.5GHzにおける誘電率、誘電正接の測定を行い

（接着強度の測定方法）測定は、島津製作所製のオートグラフで行なった。金属箔積層板を部分的にエッチングし、接着フィルム上に幅が5mm、長さが80mmの銅パターンを形成させ試料として用いた。銅パターンの端部を樹脂層と金属箔の界面から剥がし、その引き剥がした端部を測定用の治具に固定し、パターンに対して180°の角度で、50mm/分の速度で引き剥がし、その強度を測定した。

（無電解銅めっき）樹脂フィルムに下記手順で約1μ厚みの無電解銅めっき層を形成した。樹脂フィルムをクリナーコンディショナー液に60℃/5分浸漬した後、水洗する。次いで、プレディップ液に25℃/1分浸漬後、続けて触媒付与液に40℃/5分浸漬した。水洗後、還元液に25℃/2分浸漬し、水洗後、無電解銅めっき液に30℃/15分浸漬し、水洗し、無電解銅めっき層を形成した。各液組成を下記に示す。

※0.0cm²あたり2Aの電流を40分間通じて、無電解銅めっき層上に電解銅めっき層を18μm形成した。硫酸銅めっき液の組成を下記に示す。

70g

19

硫酸(98%、和光純薬社製)
塩化ナトリウム(和光純薬社製)
トッブルチナメークアップ(奥野製薬工業社製)
トッブルチナ81L(奥野製薬工業社製)
蒸留水

20

200g
80mg
10ml
25ml
1000ml

(実施例1) トリアリルイソシアネート(日本化成社製、アリル基の濃度は、0.012mol/g) 10.0g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(信越化学社製、SiHの濃度は、0.0167mol/g) 7.2g及び白金ビニルシロキサン触媒(デグサジャパン社製、PTVTS-3.0X) 50μlを加えて混合し、100℃で10分加熱し、粘度が28ポイズ(23℃)の液状樹脂を得た。次いでアリルグリシジルエーテル(和光純薬社製) 2.5gを加え混合し熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた熱硬化性樹脂組成物をコンマコーターで圧延銅箔(ジャパンエナジー製、BHY-22B-T、厚み18μm)に塗布し、次いで、90℃で30分、100℃で1時間、150℃で3時間加熱し、金属箔積層体を得た。金属箔をエッチングで除去することにより、厚みが50μm樹脂フィルムを得た。樹脂フィルムの銅箔の粗化面が転写した表面に無電解メッキで0.2μm厚の銅層を形成させた後、更に電解メッキで18μm銅層を形成した。得られた金属箔積層体(めっき銅層付き)を用いて、接着強度の評価を行い、更に、樹脂フィルムを用いて12.5GHzにおける誘電率及び誘電正接を測定した。接着強度と誘電率及び誘電正接の結果を表1に示した。

(実施例2) ジビニルベンゼン(新日鉄化学社製、DVB960、m-ジビニルベンゼンとp-ジビニルベンゼンの混合物、ビニル基の濃度は、0.0154mol/g) 10.0g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(信越化学社製、SiHの濃度は、0.0149mol/g) 10.3g及び白金ビニルシロキサン触媒(デグサジャパン社製、PTVTS-3.0X) 15μlを加えて混合し、100℃で10分加熱し、粘度が21ポイズ(23℃)の液状樹脂を得た。次いでアリルグリシジルエーテル(和光純薬社製) 2.3gを加え混合し熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた液状樹脂をコンマコーターで圧延銅箔(ジャパンエナジー製、BHY-22B-T、厚み18μm)に塗布し、次いで、90℃で30分、100℃で1時間、150℃で3時間加熱し、金属箔積層体を得た。金属箔をエッチングで除去することにより、厚みが50μm樹脂フィルムを得た。樹脂フィルムの銅箔の粗化面が転写した表面に無電解メッキで0.2μm厚の銅層を形成させた後、更に電解メッキで18μm銅層を形成した。得られた金属箔積層体(めっき銅層付き)を用いて、接着強度の評価を行い、更に、樹脂フィルムを用いて12.5GHzにおける誘電率及び誘電正接を測定した。接着強度と誘電率及び誘電正接の結果を表1に示した。

10

20

30

40

50

(実施例3) ジビニルビフェニル(新日鉄化学社製、DVBp、ジビニルビフェニル異性体及びエチルビニルビフェニルの混合物、ビニル基の濃度は、0.0073mol/g) 10.0g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(信越化学社製、SiHの濃度は、0.0167mol/g) 4.3g及び白金ビニルシロキサン触媒(デグサジャパン社製、PTVTS-3.0X) 7.5μlを加えて混合し、100℃で10分加熱し、粘度が14ポイズ(23℃)の液状樹脂を得た。次いでアリルグリシジルエーテル(和光純薬社製) 0.7gを加え混合し熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた液状樹脂をコンマコーターで圧延銅箔(ジャパンエナジー製、BHY-22B-T、厚み18μm)に塗布し、次いで、90℃で30分、100℃で1時間、150℃で3時間加熱し、金属箔積層体を得た。金属箔をエッチングで除去することにより、厚みが50μm樹脂フィルムを得た。樹脂フィルムの銅箔の粗化面が転写した表面に無電解メッキで0.2μm厚の銅層を形成させた後、更に電解メッキで18μm銅層を形成した。得られた金属箔積層体(めっき銅層付き)を用いて、接着強度の評価を行い、更に、樹脂フィルムを用いて12.5GHzにおける誘電率及び誘電正接を測定した。接着強度と誘電率及び誘電正接の結果を表1に示した。

【0040】(比較例1) トリアリルイソシアネート(日本化成社製、アリル基の濃度は、0.012mol/g) 10.0g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(信越化学社製、SiHの濃度は、0.0167mol/g) 7.2g及び白金ビニルシロキサン触媒(デグサジャパン社製、PTVTS-3.0X) 50μlを加えて混合し、100℃で10分加熱し、粘度が28ポイズ(23℃)の液状樹脂を得た。得られた液状樹脂組成物をコンマコーターで圧延銅箔(ジャパンエナジー製、BHY-22B-T、厚み18μm)に塗布し、次いで、90℃で30分、100℃で1時間、150℃で3時間加熱し、金属箔積層体を得た。金属箔をエッチングで除去することにより、厚みが50μm樹脂フィルムを得た。樹脂フィルムの銅箔の粗化面が転写した表面に無電解メッキで0.2μm厚の銅層を形成させた後、更に電解メッキで18μm銅層を形成した。得られた金属箔積層体(めっき銅層付き)を用いて、接着強度の評価を行い、更に、樹脂フィルムを用いて12.5GHzにおける誘電率及び誘電正接を測定した。接着強度と誘電率及び誘電正接の結果を表1に示した。

【0041】

【表1】

	誘電率 (12.5 GHz)	誘電正接 (12.5GHz)	金属との接着 強度
実施例1	2.81	0.009	12N
実施例2	2.72	0.007	9N
実施例3	2.63	0.006	8N
比較例1	2.79	0.006	5N

[0042]

*【発明の効果】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ系樹脂と同様に200℃未満の温度で加工でき、その硬化物は、金属との接着性、誘電特性が良好で、半導体実装用のリジッド配線板、フレキシブルプリント配線板及びインタポザー基板の絶縁層として広く用いることが可能である。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号

C08K 5/03
5/1515
5/3477

C08L 63/00

H05K 1/03 610

FI

C08K 5/03
5/1515
5/3477

C08L 63/00

H05K 1/03 A 610H

ターマコード(参考)

Fターム(参考) 4F071 AA42 AA65 AA78 AH19 BA02
BB02 BC02

4F100 AB01B AB17 AH08A AK52A

AK53A AK79A AL05A BA02

EH71 EH712 EJ82 EJ822

EJ85 EJ852 G841 JG05

JL01 JL11 YY00A

4J002 AC032 AC042 CD053 CD133

CP041 EA016 EA026 EA046

ED026 ED056 EH146 EJ036

EL027 EU197 EV216 FD010

FD200 GQ01

昭 54 8. 1 発行

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和48年特許願第 48500 号(特開昭
50-100 号 昭和50年1月6日
発行公開特許公報 50-1 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	日本分類
	2809L22

手 続 補 正 書 (自発)

54 3 30
昭和 年 月 日

特 許 庁 長 官 熊 谷 善 二 殿

事 件 の 表 示

昭和48年 特許願 第 48500 号

発 明 の 名 称

けい素を含む樹脂状物の製造法

補 正 を す る 者

事件との関係 特 許 出 願 人
5 氏 (510) 株式会社 日立 製 作 所

代 理 人

5 氏 東京都千代田区九の内一丁目5番1号
株式会社 日立製作所内 電話 東京270-2211 (大内線)
氏 5 (5108) 弁 理 士 高 橋 明

補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

補 正 の 内 容

本願明細書の一部を下記の通り補正する。

記

(1) 第6頁第5行目に「 $(C_2H_5)_2SiH_2$ 」とあ

るのを「 $CH_3(C_2H_5)_2SiH_2$ 」と訂正する。

(2) 同第6頁第8行目の「シラン化合物、」の後
に「 $(C_2H_5)_2SiH_2$ 」などの水素化けい素
基が炭化水素基で連結された化合物、」を加入
する。

(3) 第7頁の第6番目に記載された化合物である
「 $CH_3(C_2H_5)_2SiH_2$ 」を削除する。

以 上